



Rec PCT/PTO 10 DEC 2004

REC'D 26 AUG 2003

WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 30 MAI 2003**DOCUMENT DE PRIORITÉ****PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

1^{er} dépôt

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 540 W / 26085

REMISE DES PIÈCES DATE 11 JUIN 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0207135 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 11 JUIN 2002		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BREVATOME 3 rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) b14099.3/SL BD1409			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE ET DISPOSITIF D'INCORPORATION D'UN COMPOSE DANS LES PORES D'UN MATERIAU POREUX ET LEURS UTILISATIONS.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement public de caractère Scientifique, Technique et Industriel	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Adresse	Rue	31-33 rue de la Fédération	
	Code postal et ville	75752	PARIS 15ème
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE

11 JUIN 2002

LIEU

75 INPI PARIS

0207135

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 260899

Vos références pour ce dossier :
(facultatif)

b14099.3/SL BD1409

6 MANDATAIRE

Nom

DES TERMES

Prénom

Monique

Cabinet ou Société

**BREVATOME
422.5/S002**

N° de pouvoir permanent et/ou
de lien contractuel

7068 du 12.06.98

Adresse

Rue

3 rue du Docteur Lancereaux

Code postal et ville

75008

PARIS

N° de téléphone (facultatif)

01.53.83.94.00

N° de télécopie (facultatif)

01.45.63.83.33

Adresse électronique (facultatif)

brevets.patents@brevaalex.com

7 INVENTEUR (S)

Les inventeurs sont les demandeurs

☐ Oui

☒ Non

Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée

8 RAPPORT DE RECHERCHE

Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)

Établissement immédiat
ou établissement différé

☒ X

☐

Paiement échelonné de la redevance

Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques

☐ Oui

☐ Non

**9 RÉDUCTION DU TAUX
DES REDEVANCES**

Uniquement pour les personnes physiques

☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)

☐ Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :

Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite»,
indiquez le nombre de pages jointes

**10 SIGNATURE DU DEMANDEUR
OU DU MANDATAIRE**
(Nom et qualité du signataire)

M. DES TERMES

422-5 S/002

M. Des Termes

**VISA DE LA PRÉFECTURE
OU DE L'INPI**

C. TRAN

PROCEDE ET DISPOSITIF D'INCORPORATION D'UN COMPOSE
DANS LES PORES D'UN MATERIAU POREUX ET LEURS
UTILISATIONS

5

DESCRIPTION

Domaine technique

La présente invention se rapporte à un
10 procédé d'incorporation d'un composé dans les pores
d'un matériau poreux.

Elle se rapporte également à un dispositif
permettant de mettre en œuvre ce procédé.

Le procédé selon l'invention, qui est
15 applicable aussi bien à un composé organique que
minéral, conduit, selon les conditions opératoires
utilisées, à une incorporation de ce composé, soit sous
la forme de monomères, soit sous la forme d'agrégats.

Dans ce qui précède et ce qui suit, on
20 entend par "monomère", une molécule individualisée,
tandis qu'on entend par "agrégat", un assemblage de
plusieurs molécules liées entre elles par des liaisons
non covalentes.

Un des objectifs de l'invention est
25 l'incorporation, sous la forme de monomères, d'un
composé organique et, plus particulièrement d'une
molécule sonde - c'est-à-dire d'une molécule
détectable, capable d'interagir spécifiquement avec une
espèce moléculaire et d'en révéler la présence et,
30 éventuellement, la concentration au sein d'un mélange

complexe -, dans les pores d'un matériau microporeux ou mésoporeux obtenu par le procédé sol-gel et, notamment, d'un matériau mésoporeux aux tensioactifs structurants.

Un matériau microporeux ou mésoporeux ainsi
5 "dopé" par une molécule sonde trouve une application dans la fabrication de capteurs et multicapteurs chimiques et, plus spécialement, de capteurs et multicapteurs destinés à la détection et au dosage de polluants atmosphériques.

10 Il peut également trouver une application dans de nombreux autres domaines comme la fabrication de tamis moléculaires, de membranes sélectives pour la filtration, de phases stationnaires pour les chromatographies, notamment d'exclusion, ou encore de
15 matériaux optiques tels que des filtres optiques, ou optoélectroniques en exploitant les propriétés non-linéaires d'un matériau dopé.

Etat de la technique antérieure

20

Les matériaux mésoporeux aux tensioactifs structurants (MTS) sont apparus en 1992 suite aux travaux de BECK et al. (*J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834) [1]. Ces matériaux sont obtenus en
25 polycondensant, selon le procédé sol-gel, des réseaux d'oxydes métalliques (alkoxydes de silicium notamment) en présence d'un agent tensioactif dont les molécules forment des micelles organisées à l'échelle nanoscopique.

30

Les MTS ont la particularité de présenter une double porosité : en effet, la polycondensation des

réseaux d'oxydes métalliques autour des micelles d'agent tensioactif conduit à la formation d'un matériau inorganique poreux dont les pores forment une première porosité non organisée et qui contient un
5 arrangement compact et ordonné de micelles organiques ; par calcination de ces micelles, une deuxième porosité apparaît, qui est organisée contrairement à la précédente et dont la structure dépend directement de la taille des micelles et de leur arrangement
10 tridimensionnel.

Les MTS ont, comme autre particularité, de présenter des pores dont le diamètre est ajustable. En effet, il est possible de faire varier le diamètre des pores de la première porosité d'environ 5 à 18 Å,
15 notamment par le choix des oxydes métalliques servant de précurseurs lors de la préparation des MTS, et de faire varier le diamètre des pores de la deuxième porosité d'environ 10 à 100 Å en jouant sur la longueur de la chaîne de l'agent tensioactif ou en utilisant un
20 agent apte à gonfler les micelles d'agent tensioactif.

Les caractéristiques des MTS qui viennent d'être évoquées en font un matériau particulièrement intéressant pour la réalisation de capteurs et multicapteurs chimiques et, notamment, de capteurs et
25 multicapteurs destinés à détecter et quantifier les polluants atmosphériques.

En effet : d'une part, la porosité non organisée des MTS peut servir de tamis moléculaire et favoriser la diffusion des polluants de petite taille
30 ou des gaz dont on veut étudier les interférences ; d'autre part, le diamètre des pores de la porosité

organisée peut être ajusté de telle sorte que, après incorporation dans ces pores d'une molécule sonde capable d'interagir avec une famille de polluants, l'espace restant corresponde au diamètre cinétique d'un polluant particulier de cette famille. Ainsi, à la spécificité des molécules sonde vis-à-vis d'une famille de polluants, s'ajoute une spécificité du diamètre des pores vis-à-vis d'un polluant particulier de cette famille. Cette double spécificité permet d'éviter ou, à tout le moins, de limiter les risques d'interférence entre des polluants de même nature mais de taille différente.

L'incorporation de molécules sonde dans les pores de MTS en vue de l'utilisation de ces derniers comme couches sensibles de capteurs et multicapteurs chimiques, doit satisfaire à trois exigences principales :

- les molécules sonde ne doivent pas se décomposer au cours de leur incorporation sous peine de perdre leur réactivité vis-à-vis des polluants et leur aptitude à servir de révélateurs ;

- elles ne doivent pas se retrouver dans les pores sous la forme d'agrégats mais seulement sous la forme de monomères, la présence d'agrégats dans les pores affectant à la fois la diffusion des polluants vers les sites réactifs, la réactivité des molécules sonde vis-à-vis des polluants et les propriétés qui les rendent détectables ; et

- elles ne doivent pas non plus se retrouver dans les pores sous une forme solvatée pour

des raisons identiques de gêne diffusionnelle et réactionnelle.

Ces contraintes existent également dans le cas de l'incorporation d'une molécule sonde dans un matériau microporeux ou mésoporeux autre qu'un MTS.

A ce jour, peu de techniques permettant d'incorporer un composé dans les pores d'un matériau poreux ont été proposées.

Les brevets US n° 5,650,311 [2] et n° 5,824,526 [3] décrivent une méthode permettant d'incorporer un composé organique ou minéral et plus spécialement une substance biologique du type enzyme, antigène, anticorps, ..., dans les pores d'un matériau mésoporeux obtenu via le procédé sol-gel, et qui consiste à ajouter ce composé au sol, c'est-à-dire à la solution servant à réaliser la polycondensation des réseaux d'oxyde métalliques.

Les inconvénients de cette méthode sont multiples. En effet, dans la mesure où le sol comprend, en tant que solvants, de l'eau et de l'alcool, elle est, en premier lieu, inadaptée à l'incorporation de composés sensibles à l'eau en raison d'un risque majeur d'hydrolyse de ces composés. Elle est également inadaptée à l'incorporation de composés hydrophobes qui, du fait de leur faible solubilité dans l'eau et l'alcool, ne peuvent être incorporés qu'en de très petites quantités et vont avoir tendance à former des agrégats dans le sol et, partant, à se retrouver sous cette même forme dans le matériau final. Par ailleurs, au cours de la gélification du sol, les solvants interstitiels s'évaporent progressivement en entraînant

avec eux des molécules du composé incorporé, créant ainsi un gradient de concentration de ce composé dans le matériau final.

La méthode décrite dans les brevets US
5 précités pose encore une autre difficulté qui est celle de parvenir à extraire totalement les solvants présents dans le matériau final, notamment lorsque ceux-ci interagissent avec la surface des pores, afin d'éviter que le composé incorporé ne soit présent dans les pores
10 sous une forme solvatée.

Enfin, elle ne permet pas de contrôler l'incorporation du composé pendant que celle-ci s'effectue et ce n'est qu'après séchage du gel et évaporation des solvants résiduels, c'est-à-dire
15 lorsque le composé incorporé a cessé de migrer vers la surface du matériau, qu'il devient possible de vérifier si l'incorporation s'est déroulée de manière satisfaisante.

Une autre méthode qui a été proposée pour
20 incorporer un composé organique ou minéral dans les pores d'un matériau poreux, consiste à imprégner ce matériau par le composé en solution dans un solvant, par exemple par immersion du matériau dans cette solution. Cette technique est notamment utilisée dans
25 US-A-5,576,517 [4] pour incorporer un colorant du type anthraquinone ou alizarine, dans les pores d'un film poreux de téflon® (polytétrafluoroéthylène) afin de rendre ce dernier perforable par un rayon laser.

Cette méthode présente l'avantage, par
30 rapport à celle décrite dans US-A-5,650,311 et US-A-5,824,526, d'offrir la possibilité d'utiliser des

solvants adaptés aux composés à incorporer. Ainsi, le risque d'hydrolyse des composés sensibles à l'eau peut être considérablement réduit par l'utilisation d'un solvant exempt de traces d'eau. De même, des quantités plus importantes de composés hydrophobes peuvent être incorporées par l'utilisation de solvants peu polaires et volatils, avec une diminution du risque de les retrouver sous forme d'agrégats dans les pores du matériau poreux. L'utilisation de solvants très volatils permet également de réduire la migration des composés, une fois ceux-ci incorporés dans les pores. Toutefois, elle ne la supprime pas totalement et un gradient de concentration persiste.

Par ailleurs, cette méthode ne pallie pas deux des inconvénients de la méthode décrite dans US-A-5,650,311 et US-A-5,824,526 qui sont, d'une part, la difficulté à extraire totalement les solvants du matériau poreux, une fois le composé incorporé, et, d'autre part, l'impossibilité de contrôler l'incorporation au fur et à mesure qu'elle se déroule.

On connaît, par ailleurs, des procédés visant à incorporer des composés minéraux dans les pores de matériaux poreux, généralement inorganiques, qui sont basés sur une réaction chimique en phase vapeur. Il s'agit du "dépôt chimique en phase vapeur" (CVD) et de ses variantes connues sous les noms d'"infiltration chimique en phase vapeur" (CVI) et de "dépôt chimique en phase vapeur à basse pression" (LPCVD). Dans ces procédés, les composés sont incorporés à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement avec le matériau, ce dernier

étant généralement porté à de très hautes températures (de quelques centaines à quelques milliers de degrés Celsius) pour fournir l'énergie nécessaire au déclenchement de la réaction chimique.

5 Un exemple d'utilisation du procédé CVD est donné par la demande EP n° 1 087 036 [5] dans laquelle des particules cristallines de silicium et de tungstène sont incorporées dans les pores d'un matériau poreux à partir de SiH_4 et de WF_6 gazeux. Par ailleurs, un
10 exemple d'utilisation du procédé LPCVD est donné par le brevet US n° 5,789,024 [6] dans lequel un film essentiellement constitué d'oxyde de silicium est déposé dans les pores d'un substrat mésoporeux (céramique ou verre borosilicaté) à partir de réactifs
15 gazeux provenant d'une source de composés de silicium et d'une source d'oxydes.

Les procédés CVD, CVI et LPCVD sont inadaptés à l'incorporation de composés organiques dans les pores d'un matériau poreux en raison même de leur
20 principe. D'ailleurs, à la connaissance des Inventeurs, ils n'ont jamais été proposés dans cette application.

Pour résoudre un tout autre problème, à savoir le dépôt, sur la surface d'un substrat, d'un composé sous la forme d'une couche mince, de nombreuses
25 publications proposent de recourir à une sublimation de ce composé.

Si l'utilisation de cette technique apparaît simple en théorie, en pratique elle se heurte à un certain nombre de difficultés qui ont donné lieu à
30 une littérature abondante. A titre d'exemples, on peut citer EP-A-1 132 493 [7] qui vise à homogénéiser le

chauffage des composés à sublimer lorsque ceux-ci se trouvent dans un volume important (creuset par exemple) en les mélangeant à une substance à conductivité thermique élevée propre à transférer efficacement la chaleur dans tout le volume ; US-A-4,574,093 [8] qui, lui, vise à homogénéiser l'arrivée de vapeur sur le substrat et, partant, le dépôt des composés sur ce dernier en intercalant un fritté poreux entre la source de vapeur et ledit substrat ; US-A-6,248,399 [9] qui divulgue un procédé et un appareillage conçus pour la production en masse de revêtements de surface et permettant de véhiculer la vapeur de composés sur de grandes distances tout en maîtrisant le flux de vapeur, son homogénéité et sa température ; US-A-5,176,786 [10], EP-A-0 352 931 [11], US-A-5,009,948 [12] et EP-A-0 351 176 [13] qui se rapportent à des procédés destinés à orienter le dépôt des composés.

Enfin, le brevet US-A-5,576,517 évoqué ci-avant et qui prévoit, pour incorporer un composé organique ou minéral dans les pores d'un matériau poreux, d'imprégner ce dernier par ledit composé en solution dans un solvant, propose d'éliminer secondairement ce composé du matériau poreux par vaporisation, sublimation ou diffusion. Dans ce document, la vaporisation et la sublimation sont donc utilisées pour atteindre un objectif contraire à l'incorporation d'un composé dans les pores d'un matériau poreux.

Le problème se pose, par conséquent, de fournir un procédé d'incorporation d'un composé dans les pores un matériau poreux qui :

- permette, selon la destination de ce matériau, d'incorporer le composé uniquement sous la forme de monomères ou, au contraire, sous la forme d'agrégats,

5 - n'emploie pas ou que de façon très limitée de solvant,

- ne risque pas de provoquer une dégradation du composé, que ce soit par hydrolyse, décomposition thermique ou autre,

10 - soit applicable au plus grand nombre possible de composés, qu'ils soient minéraux ou organiques, hydrophobes ou hydrophiles, ...,

- offre la possibilité, si on le souhaite, de contrôler l'incorporation du composé au fur et à mesure qu'elle s'effectue, et qui de plus

15 - soit simple à mettre en œuvre et à des coûts acceptables et ce, aussi bien à une échelle industrielle qu'expérimentale.

20 Ce problème est résolu par la présente invention qui propose un procédé d'incorporation d'un composé dans les pores d'un matériau poreux ainsi qu'un dispositif spécialement conçu pour mettre en œuvre ce procédé.

25 Exposé de l'invention

30 Selon l'invention, le procédé d'incorporation d'un composé dans les pores d'un matériau poreux est caractérisé en ce qu'il comprend la vaporisation ou la sublimation de ce composé dans une enceinte contenant ledit matériau.

Ainsi, le procédé selon l'invention est basé sur l'utilisation d'un changement d'état physique du composé pour en obtenir l'incorporation dans les pores d'un matériau poreux, ce changement consistant, soit en un passage de l'état liquide à l'état gazeux, soit en un passage direct de l'état solide à l'état gazeux.

La température à laquelle un composé se vaporise ou se sublime dépend de la pression à laquelle il se trouve, en sorte qu'il est possible de jouer sur la pression pour modifier cette température. Ceci est parfaitement illustré par le diagramme de phases P/T d'un corps pur. Les températures de vaporisation et de sublimation disponibles dans la littérature correspondent, en l'absence d'indications contraires, à celles établies à la pression atmosphérique et sont susceptibles d'être substantiellement abaissées par l'utilisation de pressions inférieures, c'est-à-dire par l'utilisation du vide.

Selon l'invention, les conditions de température et de pression dans lesquelles le composé est vaporisé ou sublimé sont choisies, en premier lieu, en fonction de la température de décomposition thermique de ce composé.

En effet, il est souhaitable que la température à laquelle le composé est vaporisé ou sublimé soit inférieure d'au moins 30°C et, de préférence, d'au moins 50°C à la température à laquelle il se décompose, afin d'écarter tout risque de décomposition thermique dudit composé au cours de son incorporation dans les pores du matériau poreux.

La température de décomposition thermique d'un grand nombre de composés est connue, auquel cas elle est généralement indiquée dans des ouvrages de référence tels que le MERCK INDEX, douzième édition, ou
5 des catalogues de fournisseurs de produits chimiques comme le catalogue de la société ALDRICH-CHIMIE.

Lorsque la température de décomposition d'un composé n'est pas connue, alors elle peut être déterminée, par exemple en portant le composé à des
10 températures de plus en plus élevées et en surveillant la température à laquelle il se consume ou celle à laquelle il perd ses propriétés, par exemple d'absorbance, de fluorescence, de luminescence ou autre.

Aussi, quel que soit le composé devant être incorporé, il est possible de définir, pour ce composé, une température opératoire maximale, cette température étant, conformément à l'invention, inférieure d'au moins 30°C et, de préférence, d'au moins 50°C à la
20 température de décomposition thermique dudit composé, selon la marge de sécurité que l'on souhaite se ménager.

Les conditions de température et de pression auxquelles le composé est vaporisé ou sublimé
25 sont choisies, en second lieu, en fonction de la nécessité et/ou de la possibilité que l'on a à opérer à une température inférieure à celle à laquelle il se vaporise ou se sublime à la pression atmosphérique, compte tenu notamment des appareillages dont on
30 dispose.

Ainsi, par exemple, dans le cas où le composé présente, à la pression atmosphérique, une température de vaporisation ou de sublimation très élevée (de l'ordre de plusieurs centaines de degrés) et où on ne peut pas ou on ne veut pas opérer à cette température, pour des raisons d'équipement, de sécurité ou plus simplement de confort opératoire, alors on opérera sous vide, à une pression permettant d'abaisser la température de vaporisation ou de sublimation du composé à une valeur acceptable.

Par contre, dans le cas où le composé présente une grande tension de vapeur et est apte à se vaporiser ou se sublimer à une température peu ou moyennement élevée à la pression atmosphérique, on pourra aussi bien opérer à cette température et cette pression qu'à une température inférieure sous vide.

Un autre critère susceptible d'être pris en considération pour le choix des conditions de température et de pression auxquelles le composé est vaporisé ou sublimé, est la vitesse à laquelle on souhaite incorporer ce dernier dans les pores du matériau poreux, cette vitesse étant elle-même choisie en fonction de la forme moléculaire (monomères ou agrégats) sous laquelle on désire que le composé soit présent dans les pores.

En effet, pour incorporer le composé dans les pores du matériau poreux uniquement sous la forme de monomères, il est souhaitable d'utiliser des conditions de température et de pression propres à permettre à la vaporisation ou à la sublimation de s'effectuer très lentement de façon à ce que la

diffusion du composé à l'intérieur des pores soit la plus homogène possible sur l'ensemble du matériau.

Par contre, lorsque la contrainte d'incorporation du composé dans les pores du matériau poreux sous la forme de monomères n'existe pas et que la finalité de la vaporisation ou de la sublimation est d'incorporer la plus grande quantité possible de composé dans les pores, par exemple si ce matériau est destiné à servir de tamis moléculaires, alors il est souhaitable d'utiliser des conditions de température et de pression propres à permettre un remplissage des pores le plus rapide possible.

Or, pour une pression donnée, un composé se vaporise ou se sublime d'autant plus vite que la température du milieu dans lequel il se trouve est plus élevée, tandis que, pour une température donnée, un composé se vaporise ou se sublime d'autant plus vite que la pression qui règne dans le milieu dans lequel il se trouve est plus faible.

Aussi, il est possible de moduler la vitesse à laquelle un composé se vaporise ou se sublime en jouant sur la température ou la pression à laquelle on effectue cette vaporisation ou sublimation.

Selon l'invention, on essaie d'opérer, de préférence, à une température la plus proche possible de la température ambiante et, en tout état de cause, à une température qui n'excède pas 200°C.

De ce fait, on vaporise ou sublime le composé, de préférence, sous vide, auquel cas le procédé selon l'invention comprend :

a) la mise sous vide de l'enceinte contenant le composé et le matériau poreux jusqu'à obtention du vide désiré, et optionnellement,

b) le chauffage de l'enceinte à la
5 température choisie pour vaporiser ou sublimer le composé.

Quoi qu'il en soit, c'est la température choisie pour opérer qui détermine si le composé est vaporisé ou sublimé. En effet, s'il se trouve, à cette
10 température, sous une forme liquide, alors il est vaporisé, tandis que s'il se trouve sous une forme solide, par exemple pulvérulente, ou pâteuse, alors il est sublimé.

Lorsque le composé se présente sous la
15 forme d'une pâte, l'invention prévoit de le sublimer sous vide après en avoir séparé les agglomérats par dissolution au moins partielle de la pâte dans un solvant volatil qui sera ensuite aisément éliminé à la
température ambiante lors de l'installation du vide
20 dans l'enceinte contenant le composé et le matériau poreux.

Selon une disposition avantageuse de l'invention, dans le cas où il est prévu de vaporiser ou de sublimer le composé sous vide, l'enceinte
25 contenant le composé et le matériau poreux est refroidie à une température inférieure ou égale à -40°C juste avant sa mise sous vide, afin d'éviter que cette dernière ne provoque une brusque aspiration et une dispersion du composé dans tout le volume de
30 l'enceinte. Ce refroidissement peut, par exemple, être

obtenu en immergeant l'enceinte dans de l'azote liquide ou dans un bain de carboglace et d'éthanol.

Selon une autre disposition avantageuse de l'invention, dans le cas où il est prévu de vaporiser ou de sublimer le composé à une température supérieure à la température ambiante, l'enceinte contenant le composé et le matériau poreux est chauffée par immersion dans un bain d'huile maintenu à la température choisie pour vaporiser ou sublimer le composé, ce mode de chauffage garantissant, en effet, un apport particulièrement homogène de chaleur.

Toutefois, elle peut également être chauffée au moyen d'un bain d'eau chaude ou de résistances électriques chauffantes.

Quel que soit le mode de chauffage de l'enceinte retenu, le matériau poreux est, de préférence, isolé thermiquement de la paroi et du fond de cette enceinte de manière à ce que le composé sous forme gazeuse puisse se condenser ou se solidifier, une fois au contact des parois des pores du matériau poreux.

L'utilisation d'un bain d'huile n'est pas réservée au seul cas où le composé est destiné à être vaporisé ou sublimé à une température supérieure à la température ambiante. En effet, elle peut aussi être envisagée pour opérer à température ambiante en vue de garantir une homogénéité de la température sur le pourtour de l'enceinte et le maintien de cette enceinte à une température constante.

Selon l'invention, la quantité de composé mise à vaporiser ou à sublimer est, de préférence,

choisie en fonction du volume poreux du matériau poreux et de la quantité de composé que l'on souhaite incorporer dans les pores de ce matériau selon sa destination.

5 Il est, en effet, possible de déterminer la quantité optimale de composé devant être présente dans les pores du matériau poreux en fonction de l'utilisation qui lui est réservée.

10 Ainsi, par exemple, dans le cas où il est destiné à servir de couche sensible dans un capteur chimique et où, de ce fait, le composé à incorporer est une molécule sonde comme un fluorophore, il convient que la quantité de fluorophore présente dans les pores soit suffisamment élevée pour qu'il soit facile de le
15 détecter, mais sans l'être trop pour que l'analyte devant être détecté puisse pénétrer dans les pores, interagir avec le fluorophore et pour que cette interaction se traduise par une variation significative de la fluorescence émise par le fluorophore.

20 Le volume poreux d'un matériau poreux peut être mesuré par les techniques d'adsorption et de désorption de gaz à basse température. En divisant ce volume poreux par le volume d'une molécule du composé à incorporer, on obtient le nombre maximal de molécules
25 de ce composé susceptible d'être incorporé par unité de poids de matériau poreux. Connaissant le poids moléculaire du composé, on peut alors aisément calculer la quantité maximale en poids de composé susceptible
30 d'être incorporée par unité de poids de matériau poreux et, partant, d'être mise à vaporiser ou sublimer pour saturer les pores d'1 g de matériau.

Une fois cette quantité maximale connue, il est alors possible de déterminer, par quelques essais expérimentaux, la quantité de composé à vaporiser ou à sublimer la plus adaptée au résultat recherché.

5 Selon encore une disposition avantageuse de l'invention, le procédé comprend une ou plusieurs opérations de contrôle de l'incorporation du composé au fur et à mesure que celle-ci s'effectue. Une telle disposition s'avère être, en effet, très utile lorsque
10 l'on souhaite définir les conditions opératoires (température, pression et durée de la vaporisation ou de la sublimation, quantité de composé à utiliser, ...) les plus adaptées à l'obtention d'un résultat particulier (par exemple, l'incorporation du composé
15 uniquement sous la forme de monomères ou l'obtention d'un taux spécifique de remplissage des pores). Elle permet également de vérifier que l'incorporation du composé s'effectue correctement par rapport au résultat recherché et, si nécessaire, de modifier les conditions
20 opératoires en conséquence.

De préférence, ce contrôle est réalisé par des mesures optiques, par exemple d'absorbance, de fluorescence, de luminescence ou analogue.

25 Selon l'invention, le matériau poreux se présente préférentiellement sous la forme d'un bloc, par exemple parallélépipédique, ou d'une ou plusieurs couches minces recouvrant l'une et/ou l'autre des faces d'un substrat inerte comme une lame de quartz ou de verre.

En variante, il est toutefois possible de mettre en œuvre le procédé de l'invention avec un matériau poreux pulvérulent.

Le procédé selon l'invention s'est avéré
5 convenir particulièrement bien à l'incorporation de composés dans les pores de matériaux poreux inorganiques ou hybrides organique-inorganiques, notamment de matériaux microporeux (aérogels, xérogels) et mésoporeux obtenus par le procédé sol-gel et, plus
10 particulièrement, de MTS, ces matériaux pouvant être à base de silicium, de vanadium, de titane, d'étain, de zirconium, de gallium ou encore d'un mélange de ceux-ci.

Toutefois, il peut également être utilisé
15 pour incorporer des composés dans les pores de matériaux poreux organiques comme des films minces de téflon®, de polyméthacrylate de méthyle, de polychlorure de vinyle, de polyéthylène ou encore de polypropylène.

20 Le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages. En effet :

- la vaporisation ou la sublimation du composé à incorporer n'utilisant aucun solvant, le procédé évite à la fois que ce composé ne se retrouve
25 dans les pores sous une forme solvatée et qu'un gradient de concentration du composé ne s'instaure au sein du matériau poreux ;

- au contraire, il aboutit à une distribution très homogène du composé dans les pores du
30 matériau poreux ;

- il offre la possibilité d'incorporer le composé sous une forme (monomères ou agrégats) et en une quantité parfaitement adaptées à l'usage auquel le matériau poreux est destiné ;

5 - il permet de vérifier, au fur et à mesure que l'incorporation s'effectue, que celle-ci répond bien aux objectifs que l'on s'est fixé et de modifier, le cas échéant, les conditions opératoires en conséquence ;

10 - il utilise de très faibles quantités de composé, y compris dans le cas où l'on cherche à saturer les pores du matériau poreux, en sorte que, lorsque la vaporisation ou la sublimation est réalisée en présence d'une source de chaleur, on n'observe pas
15 de gradient de température dans l'enceinte dans laquelle s'effectue cette vaporisation ou sublimation ;

 - il est applicable à un très grand nombre de composés puisqu'en principe tous les composés sont vaporisables ou sublimables, ainsi qu'à des matériaux
20 poreux très différents ;

 - il est simple à mettre en œuvre et offre, notamment, la possibilité de travailler à des températures raisonnables ; il ne nécessite pas d'appareillages complexes et coûteux.

25 A cet égard, la présente invention a également pour objet un dispositif qui permet de mettre en œuvre le procédé selon l'invention et qui comprend :

 - une enceinte munie d'une ouverture,
 - des moyens pour immobiliser au moins un
30 échantillon de matériau poreux dans l'enceinte,

- des moyens pour isoler thermiquement cet échantillon de la paroi et du fond de l'enceinte,

- des moyens pour fermer hermétiquement l'enceinte, et

5. - des moyens pour raccorder l'enceinte à un système producteur de vide. .

Selon un premier mode de réalisation préféré du dispositif, les moyens pour immobiliser l'échantillon de matériau poreux servent aussi de
10 moyens pour l'isoler thermiquement de la paroi et du fond de l'enceinte.

De préférence, ces moyens comprennent un support, par exemple de forme cylindrique, cubique ou tronconique, qui est constitué d'un matériau isolant
15 comme du téflon®, qui est solidaire du fond de l'enceinte et qui est muni de moyens pour maintenir ledit échantillon.

Ces moyens de maintien consistent, par exemple, en une rainure traversant la face du support
20 opposée à celle en contact avec le fond de l'enceinte et dans laquelle peut être insérée, soit une des extrémités de l'échantillon si celui-ci se présente sous la forme d'un bloc ou d'une ou plusieurs couches minces recouvrant l'une et/ou l'autre des faces d'un
25 substrat, soit la base d'une coupelle contenant l'échantillon si celui-ci se présente sous une forme pulvérulente.

Le maintien de l'échantillon ou de la coupelle peut être renforcé par la présence, le long de
30 cette rainure, d'un ou plusieurs éléments élastiques ou flexibles.

Par ailleurs, dans ce premier mode de réalisation préféré du dispositif, les moyens pour fermer hermétiquement l'enceinte servent aussi de moyens pour la raccorder au système producteur de vide
5 tel qu'une rampe à vide.

Avantageusement, ces moyens comprennent un obturateur constitué par un premier tube qui est muni, à l'une de ses extrémités, de moyens pour sa fixation hermétique sur l'enceinte et, à l'autre de ses
10 extrémités, d'un robinet à vide, et qui porte latéralement un deuxième tube terminé par des moyens pour sa connexion au système producteur de vide, la zone d'abouchement du deuxième tube sur le premier étant telle que la communication entre ces deux tubes
15 peut être ouverte ou fermée par rotation du robinet à vide.

De préférence, l'enceinte est constituée d'un matériau transparent comme du quartz, du verre, du polystyrène ou encore du polyméthacrylate de méthyle,
20 pour permettre un contrôle, par des mesures optiques, de l'incorporation du composé au fur et à mesure que celle-ci s'effectue.

Avantageusement, l'enceinte est une cuve optique à quatre faces.

25 Selon un autre mode réalisation préféré du dispositif, celui-ci comprend de plus des moyens pour le raccorder conjointement avec au moins un autre dispositif tel que précédemment défini, à un système producteur de vide.

30 Selon encore un autre mode de réalisation préféré du dispositif, l'enceinte contient une

pluralité de tubes propres à contenir chacun au moins un échantillon de matériau poreux, chaque tube étant muni de moyens pour immobiliser l'échantillon qu'il contient et de moyens pour l'isoler thermiquement des autres tubes, du fond de l'enceinte, et, le cas échéant, de la paroi de cette enceinte.

Dans ce dernier mode de réalisation préféré du dispositif, les moyens pour immobiliser l'échantillon de matériau poreux servent aussi à l'isoler thermiquement du fond de l'enceinte.

De préférence, ces moyens comprennent, là également, un support constitué d'un matériau isolant, qui est solidaire du fond de l'enceinte et qui est muni de moyens pour maintenir ledit échantillon.

Par ailleurs, les moyens pour isoler thermiquement l'échantillon de matériau poreux des autres tubes et, le cas échéant, de la paroi de l'enceinte sont constitués par la paroi du tube dans lequel il se trouve, cette paroi étant formée d'un matériau isolant comme du téflon®.

Dans ce dernier mode de réalisation préféré du dispositif, les moyens pour fermer hermétiquement l'enceinte servent également de moyens pour la raccorder au système producteur de vide et comprennent, d'une part, un couvercle apte à être fixé hermétiquement sur l'enceinte, et, d'autre part, un obturateur constitué par un premier tube qui est muni, à l'une de ses extrémités, de moyens pour sa fixation hermétique sur le couvercle et, à l'autre de ses extrémités, d'un robinet à vide, et qui porte latéralement un deuxième tube terminé par des moyens

pour sa connexion au système producteur de vide, la zone d'abouchement du deuxième tube sur le premier étant telle que la communication entre ces deux tubes peut être ouverte ou fermée par rotation du robinet à vide.

L'invention a de plus pour objet l'utilisation d'un procédé ou d'un dispositif tel que précédemment défini, pour incorporer un composé organique sous la forme de monomères dans un matériau microporeux ou mésoporeux obtenu par le procédé sol-gel et, plus particulièrement, dans un matériau mésoporeux aux tensioactifs structurants (MTS), ces matériaux pouvant être à base de silicium, de vanadium, de titane, d'étain, de zirconium, de gallium ou encore d'un mélange de ceux-ci.

A titre d'exemples de MTS, on peut citer ceux connus sous les appellations M41S, MCM-41, MCM-48, SBA, HMS, MSU, FSM-16, PCH et ZSM.

De préférence, le matériau se présente sous la forme d'un bloc ou d'une ou plusieurs couches minces recouvrant l'une et/ou l'autre des faces d'un substrat inerte, tandis que le composé est une molécule sonde apte à détecter et, éventuellement, quantifier un analyte, c'est-à-dire en pratique un marqueur ou un ligand couplé à un marqueur.

Dans le cadre de l'invention, on entend par "marqueur", une molécule douée d'une propriété physique particulière qui la rend détectable et identifiable. Par ailleurs, on entend par "ligand", une molécule capable d'interagir avec un analyte par collision ou en

formant avec lui un complexe par un lien physique ou chimique.

Ainsi, selon l'aptitude du marqueur à interagir avec l'analyte, il peut être utilisé seul ou
5 conjugué à un ligand apte, lui, à interagir avec ledit analyte.

A titre d'exemples de marqueurs susceptibles d'être utilisés dans le cadre de l'invention, on peut citer les fluorophores comme le
10 Bodipy, le difluorure dibenzoylméthanatobore et ses dérivés (naphtoyl-benzoyl, biphénylcarbonyl-benzoyl, biphénylcarbonyl-naphtoyl, méthoxybenzoyl-benzoyl), l'anthracène et ses dérivés, le bi-anthryl et ses dérivés, le pyrène et ses dérivés, le pyrénol, la
15 pyranine, la fluoroscéine, le vert orégon, la rhodamine et ses dérivés, la cyanine et ses dérivés, les porphyrines, les phtalocyanines, les porphyrazines, le tétracyanoquinodiméthane et ses dérivés, ... ; les luminophores comme le luminol et la luciférine ; les
20 chromophores comme le xanthène, l'anthraquinone, les monoazoïques, les diazoïques et le triphénylméthane.

Un matériau microporeux ou mésoporeux obtenu par le procédé sol-gel et dont les pores renferment une molécule sonde sous la forme de
25 monomères, présente un grand intérêt pour la fabrication de capteurs chimiques et, a fortiori, de multicapteurs chimiques (un multicapteur étant constitué d'une pluralité de capteurs) destinés à détecter ou à doser un ensemble d'analytes et, plus
30 spécialement, de polluants atmosphériques (CO , CO_2 , NO_2 , NO , SO_2 , CH_2O , benzène, toluène, xylènes, ...).

L'invention a donc encore pour objet l'utilisation d'un procédé ou d'un dispositif tel que précédemment défini, pour la fabrication d'un capteur ou multicapteur chimique, notamment pour la détection
5 ou le dosage de polluants atmosphériques.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions qui ressortiront du complément de description qui suit, qui est donné à titre illustratif et non limitatif, en
10 référence aux dessins annexés.

Brève description des dessins

La figure 1 est une vue schématique en coupe verticale d'un dispositif selon l'invention dans un premier mode de réalisation.
15

La figure 2 est une vue schématique en coupe verticale d'un dispositif selon l'invention dans un deuxième mode de réalisation.

La figure 3 est une vue schématique partielle en coupe verticale d'un dispositif selon l'invention dans un troisième mode de réalisation.
20

La figure 4 est un graphique illustrant la variation de l'absorbance (en trait continu) et celle de l'aire de fluorescence (en tirets) du difluorure dibenzoylméthanatobore (DBMBF_2), après incorporation dans les pores d'un matériau poreux par le procédé selon l'invention, en fonction de la durée de la sublimation de ce composé lorsque cette sublimation est
25 réalisée à une pression de $5,33 \cdot 10^{-3}$ Pa et une
30 température de 25°C .

La figure 5 est un graphique illustrant la variation de l'aire de fluorescence du DBMBF₂, après incorporation dans les pores d'un matériau poreux par le procédé selon l'invention, en fonction de l'absorbance de ce composé lorsque sa sublimation est réalisée à une pression de $5,33.10^{-3}$ Pa et une température de 25°C..

La figure 6 est un graphique illustrant l'évolution du spectre de fluorescence du DBMBF₂, après incorporation dans les pores d'un matériau poreux par le procédé selon l'invention, en fonction de la durée de la sublimation de ce composé lorsque cette sublimation est réalisée à une pression de $5,33.10^{-3}$ Pa et une température de 25°C.

La figure 7 est un graphique illustrant l'évolution du spectre d'absorption du DBMBF₂, après incorporation dans les pores d'un matériau poreux par le procédé selon l'invention, en fonction de la durée de la sublimation de ce composé lorsque cette sublimation est réalisée à une pression de $5,33.10^{-3}$ Pa et une température de 75°C.

La figure 8 est un graphique illustrant la variation de l'absorbance du DBMBF₂, après incorporation dans les pores d'un matériau mésoporeux par le procédé selon l'invention, en fonction de la durée de la sublimation de ce composé lorsque cette sublimation est réalisée à une pression de $5,33.10^{-3}$ Pa et une température de 75°C.

Sur les figures 1 à 3, les mêmes références servent à désigner les mêmes éléments.

Exposé détaillé de modes de réalisation d'un dispositif selon l'invention

On se réfère tout d'abord à la figure 1 qui
5 montre un dispositif 10 selon l'invention dans un mode de réalisation spécialement conçu pour incorporer un composé dans les pores d'un matériau poreux par le procédé selon l'invention, tout en contrôlant cette incorporation par des mesures optiques. De plus, ce
10 mode de réalisation est conçu pour effectuer aussi bien une vaporisation qu'une sublimation et ce, quelles que soient la température et la pression choisies.

Comme visible sur la figure 1, ce dispositif comprend deux éléments, à savoir une cuve 11
15 et un obturateur amovible 21 qui est prévu pour pouvoir être fixé hermétiquement sur la cuve 11 par emboîtement d'un rodage circulaire mâle 12 que présente cette dernière dans un rodage circulaire femelle 22 que comporte l'obturateur 21.

20 La cuve 11, dans laquelle le matériau poreux est destiné à être placé, est à section droite carrée et est réalisée dans un matériau transparent, de préférence du quartz, afin que les mesures optiques puissent être effectuées au fur et à mesure que se
25 produit la vaporisation ou la sublimation du composé.

A l'opposé du rodage mâle 12, la cuve 11 présente un fond plat 13 au centre duquel est fixé un cylindre plein 14 dont la face opposée à celle située au contact de ce fond est traversée en son diamètre par
30 une rainure 15 munie d'une lamelle flexible 16, par exemple métallique.

Comme visible sur la figure 1, la rainure 15 est destinée à loger l'extrémité d'un ou de deux échantillons 30 du matériau poreux devant être traité et à assurer, conjointement avec la lamelle flexible 16, leur immobilisation dans la cuve 11.

Un échantillon de matériau poreux susceptible d'être traité au moyen du dispositif 10 peut se présenter soit sous la forme d'un bloc, soit sous la forme d'une couche mince recouvrant l'une des faces d'un substrat du type lame de quartz, lame de verre ou analogue - auquel cas, deux échantillons, identiques ou différents, peuvent être accolés par contact mutuel de leurs faces opposées à celles recouvertes par le matériau poreux, et maintenus tels quels grâce à la rainure 15 et à la lamelle flexible 16 -, soit encore sous la forme de deux couches minces recouvrant chacune l'une des faces d'un même substrat.

Conformément à l'invention, le cylindre 14 est constitué d'un matériau propre à assurer une isolation thermique du ou des échantillons 30 de matériau poreux lorsque la cuve 11 est refroidie ou chauffée. Ce matériau isolant est par exemple du téflon®.

L'obturateur 21 a une double fonction : en effet, il sert, d'une part, à fermer hermétiquement la cuve 11 lorsqu'on le souhaite et, d'autre part, à raccorder cette cuve à une rampe à vide (non représentée sur la figure 1) si l'on désire la mettre sous vide. De ce fait, il se présente sous la forme d'un tube droit 23 dont une extrémité correspond au rodage circulaire femelle 22 tandis que l'autre

extrémité 24 est munie d'un robinet à vide 25. Il porte latéralement un tube coudé 26 qui se termine lui-même par un rodage conique mâle 27 propre à être emboîté dans un rodage conique femelle de la rampe à vide, et dont la zone d'abouchement sur le tube droit 23 est
5 située en regard de la zone d'abouchement du conduit interne 28 du robinet à vide 25 sur ce même tube lorsque ce robinet est en position ouverte. Ainsi, la communication entre les tubes 23 et 26 peut être
10 alternativement ouverte ou fermée par rotation de la clé 29 du robinet à vide 25.

L'utilisation du dispositif 10 est extrêmement simple. Après avoir déposé au fond de la cuve 11, autour de la base du cylindre 14, le composé devant être vaporisé ou sublimé, par exemple au moyen
15 d'une pipette pasteur ou d'un tuyau souple en téflon®, on insère l'une des extrémités du ou des échantillons du matériau poreux devant être traité dans la rainure 15 du cylindre 14.

20 On fixe l'obturateur 21 sur la cuve 11, le robinet à vide 25 étant en position fermée.

Soit la vaporisation ou la sublimation du composé est prévue pour être réalisée sans utilisation du vide, auquel cas on procède directement à cette
25 vaporisation ou sublimation en chauffant la cuve à la température choisie pour vaporiser ou sublimer le composé.

Soit la vaporisation ou la sublimation du composé est prévue pour être réalisée sous vide, auquel
30 cas on connecte le dispositif 10 à la rampe à vide et on plonge la cuve 11 dans de l'azote liquide ou dans un

mélange de carboglace et d'alcool le temps nécessaire pour amener sa température interne à une valeur inférieure à -40°C et éviter ainsi que, lors de la mise sous vide, le composé ne soit brutalement aspiré et dispersé dans tout le volume de la cuve 11. On ouvre alors le robinet à vide 25 et on laisse le vide s'installer dans la cuve 11. Une fois le vide désiré obtenu, on referme ce robinet et on laisse la vaporisation ou la sublimation du composé s'effectuer, éventuellement en présence d'une source de chaleur si la température choisie pour réaliser cette vaporisation ou sublimation est supérieure à la température ambiante.

Il résulte de ce qui précède que le dispositif 10 représenté sur la figure 1 ne permet pas de traiter plus de deux échantillons d'un matériau poreux à la fois.

Aussi la figure 2 illustre un dispositif 40 selon l'invention dans un deuxième mode de réalisation qui permet de traiter en parallèle de six à douze échantillons d'un matériau poreux (selon qu'il s'agit de blocs ou de couches minces déposées sur substrat), tout en permettant un contrôle de ce traitement par des mesures optiques.

Pour ce faire, ce dispositif 40 comprend six dispositifs 10 tels qu'illustrés sur la figure 1, ainsi qu'un raccord "pis de vache" 50 permettant de relier ces six dispositifs à une seule et même rampe à vide (non représentée sur la figure 2), pour le cas où l'on souhaite établir le vide dans les cuves 11 des dispositifs 10.

De ce fait, le raccord 50 comporte, à sa base, six tubulures 51 qui se terminent chacune par un rodage conique femelle 52 propre à s'emboîter sur le rodage conique mâle 36 des dispositifs 10 et, à son
5 sommet, une tubulure 53 munie à son extrémité d'un rodage conique mâle 54 propre à s'emboîter sur un rodage conique femelle de la rampe à vide.

Dans la mesure où chaque dispositif 10 est muni d'un obturateur permettant de fermer
10 hermétiquement la cuve 11 qu'il comporte - ce qui supprime tout risque de contamination d'un dispositif à l'autre -, le dispositif 40 offre la possibilité de traiter simultanément des échantillons de matériau poreux par des composés différents, pour autant que ces
15 traitements puissent être réalisés à une même température, la pression pouvant varier d'une cuve à l'autre.

La figure 3 montre un dispositif 60 selon l'invention dans encore un autre mode de réalisation
20 qui est spécialement conçu pour permettre le traitement simultané d'un grand nombre d'échantillons, par exemple à une échelle industrielle, mais sans contrôle de ce traitement par des mesures optiques.

Comme visible sur la figure 3, le
25 dispositif 60 comprend trois éléments, à savoir un récipient cylindrique 70, un couvercle amovible 80 qui est prévu pour pouvoir être fixé hermétiquement sur le récipient 70 par emboîtement et un obturateur 21, également amovible, qui est destiné à être fixé
30 hermétiquement sur le couvercle 80 par coopération d'un rodage circulaire mâle 81 que présente ce dernier dans

un rodage circulaire femelle 22 que comporte l'obturateur 21.

5 Ce dernier ayant la même structure et la même fonction que l'obturateur 21 visible sur la figure 1, à savoir assurer une fermeture hermétique du récipient 70 d'une part, et permettre son raccordement à une rampe à vide d'autre part, il n'est que partiellement représenté sur la figure 3.

10 Le récipient 70 renferme une pluralité de tubes 71 disposés en rangées et dont le fond est formé par le fond 72 de ce récipient. Ces tubes étant destinés à loger les échantillons 30 de matériau poreux devant être traités, leur paroi 73 est constitué d'un matériau propre à les isoler thermiquement les uns des
15 autres comme du téflon®.

Au centre du fond de chaque tube se trouve un cylindre plein 14 ayant la même structure et la même fonction que le cylindre 14 représenté sur la figure 1. Ainsi, les échantillons 30 de matériau poreux sont
20 isolés thermiquement à la fois par la paroi des tubes 71 dans lesquels ils sont logés et par le cylindre 14 présent dans ces tubes. Ce cylindre permet de plus de canaliser le gaz né de la vaporisation ou de la sublimation dans les tubes 71 et de favoriser sa
25 diffusion le long des échantillons de matériau poreux.

Le dispositif 60 s'utilise selon le même principe que les dispositifs précédents. Toutefois, comme les tubes 71 ne comportent aucun moyen de fermeture individuel, il ne peut être utilisé que pour
30 traiter l'ensemble des échantillons par un seul et même

composé, sous peine de contamination mutuelle des tubes, contrairement au dispositif 40 de la figure 2.

Exposé détaillé de modes de mise en œuvre d'un procédé
5 selon l'invention

Exemple 1 : incorporation d'un composé organique dans les pores d'un matériau poreux sous forme de monomères

10 Dans cet exemple :

- le composé organique est un fluorophore, en l'espèce du difluorure dibenzoylméthanatobore (DBMBF_2) qui est typiquement un composé s'hydrolysant en présence de traces d'eau et qui est donc difficile à
15 incorporer dans les pores d'un matériau poreux en milieu solvant.

- le matériau mésoporeux est une silice mésoporeuse à tensioactifs structurants de la famille des MCM-41 ; sa porosité organisée est donc constituée
20 de pores sphériques creux organisés en structures hexagonales. Le diamètre de ces pores est de 25 Å. Dans le présent exemple, elle est utilisée sous la forme de deux couches minces, de 300 nm d'épaisseur, recouvrant chacune l'une des faces d'une lame de quartz mesurant
25 31 cm de long sur 8 cm de large et 1 mm d'épaisseur.

- l'incorporation du DBMBF_2 dans les pores de la silice mésoporeuse est réalisée par sublimation DBMBF_2 à une température de 25°C et sous une pression de $5,33 \cdot 10^{-3}$ Pa ($4 \cdot 10^{-5}$ torr), au moyen d'un dispositif
30 tel qu'illustré sur la figure 1, dont la cuve 11 est en quartz, mesure 42 cm de long sur 10 cm de côté, et dont

le cylindre 14 situé à l'intérieur de cette cuve est en téflon®.

Pour ce faire, la lame de quartz revêtue des deux couches minces de silice mésoporeuse est introduite dans la cuve 11 du dispositif 10 et insérée dans la rainure du cylindre 14 situé à l'intérieur de cette cuve. On dépose autour de la base de ce cylindre environ 0,5 mg de DBMBF₂. On fixe l'obturateur 21 sur la cuve 11 et on connecte le dispositif à une rampe à vide, le robinet à vide 25 étant en position fermée. On refroidit la cuve 11 en la plongeant dans de l'azote liquide pendant 3 à 4 mn.

Puis, on ouvre tout doucement le robinet à vide 25. Après pompage lent et obtention d'un vide de $5,33 \cdot 10^{-3}$ Pa, on referme ce robinet. On déconnecte le dispositif 10 de la rampe à vide et on plonge la cuve 11 dans un bain d'huile chauffé à 25°C, le niveau de l'huile étant ajusté pour chauffer la paroi de la cuve 11 sur toute leur hauteur afin d'éviter que le DBMBF₂ gazeux ne se condense sur ladite paroi, rendant ainsi difficiles les mesures optiques.

On laisse la sublimation s'effectuer pendant 11 heures.

On effectue un suivi de l'incorporation du DBMBF₂ dans les pores de la silice mésoporeuse en mesurant, à intervalles réguliers (toutes les heures), l'absorbance à 350 nm et la fluorescence émise par ce composé au niveau de ces couches minces et ce, au moyen d'un spectrophotomètre Perkin® Lambda 900 et d'un spectrofluorimètre SPEX® Fluorolog 2.

Les résultats de ces mesures sont illustrés sur les figures 4 à 6.

La figure 4 représente la variation de l'absorbance à 350 nm (en trait continu) du DBMBF₂ et celle de l'aire de fluorescence (en tirets) du DBMBF₂ obtenue pour une longueur d'onde d'excitation de 350 nm, telles qu'observées au cours des 7 premières heures de la sublimation.

La figure 5 représente, elle, la variation de l'aire de fluorescence du DBMBF₂ en fonction de l'absorbance à 350 nm de ce composé, tandis que la figure 6 représente l'évolution du spectre de fluorescence du DBMBF₂ telle qu'observée pendant toute la durée de la sublimation.

Ces figures montrent que :

- l'absorbance et l'aire de fluorescence du DBMBF₂ varient linéairement en fonction de la durée de la sublimation pour une température donnée (en l'espèce, 25°C) (figure 4),

- l'aire de fluorescence du DBMBF₂ varie également linéairement en fonction de l'absorbance de ce composé (figure 5), et que

- le spectre de fluorescence du DBMBF₂ reste inchangé pendant toute la durée de la sublimation.

Ces résultats traduisent la présence, dans les pores de la silice mésoporeuse ainsi traitée, d'une seule espèce fluorescente correspondant à des monomères de DBMBF₂.

Par ailleurs, une absorbance à 350 nm égale à 0,065 est obtenue au bout de 7 heures de sublimation du DBMBF₂.

A titre de comparaison, des essais réalisés par les inventeurs ont montré que lorsque ce composé est incorporé dans les pores de la même silice mésoporeuse par trempage d'échantillons identiques à ceux utilisés ci-dessus dans une solution de DBMBF₂ 10⁻⁵ M dans du cyclohexane exempt de traces d'eau, 10 jours de trempage s'avèrent nécessaires pour obtenir, après séchage à l'air libre, une absorbance à 350 nm de 0,065.

10

Exemple 2 : incorporation d'un composé organique dans les pores d'un matériau mésoporeux sous la forme d'agrégats

15

Cet exemple ne se distingue du précédent qu'en ce que la sublimation du DBMBF₂ est réalisée à 70°C afin d'augmenter la vitesse d'incorporation de ce composé, et pendant 15 jours.

Dans cet exemple, on effectue également un suivi de l'incorporation du DBMBF₂ dans les couches minces de silice mésoporeuse en mesurant, à différents intervalles (1h30, 3h, 18h30, 21h30, 24h, 26h, 42h, 44h, 46h30, 48h30, 50h30, 65h, 67h, 70h, 72h, 74h, 89h45, 91h30, 93h30, 96h30, 98h30, 352h30, 354h30, 356h30, 358h30, 360h30, 362h30), l'absorbance de ce composé entre 300 et 450 nm au niveau de ces couches minces.

25

Les résultats de ces mesures sont illustrés sur les figures 7 et 8.

30

La figure 7, qui représente l'évolution du spectre d'absorption du DBMBF₂ en fonction de la durée

de la sublimation de ce composé, montre qu'au début de la sublimation, l'allure de ce spectre d'absorption reste inchangée mais que son intensité augmente, traduisant un remplissage des pores de la silice
5 mésoporeuse par le DBMBF₂. Puis, on observe un léger décalage spectral qui s'accroît au cours du temps et qui correspond à la formation d'agrégats.

La figure 8, qui représente la variation de l'absorbance à 351 nm du DBMBF₂ en fonction de la durée
10 de la sublimation de ce composé, montre que, pour une longueur d'onde fixe (351 nm), cette variation suit un premier régime linéaire puis s'incurve pour atteindre une valeur plateau correspondant à une saturation des pores de la silice mésoporeuse par le DBMBF₂.

15 La mesure de l'absorbance sur toute la longueur des couches minces de silice mésoporeuse indique une incorporation homogène du DBMBF₂ dans les pores de ces couches minces.

20

DOCUMENTS CITES

- [1] Beck et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992,
114, 10834
- 5 [2] US-A-5,650,311
- [3] US-A-5,824,526
- [4] US-A-5,576,517
- [5] EP-A-1 087 036
- [6] US-A-5,789,024
- 10 [7] EP-A-1 132 493
- [8] US-A-4,574,093
- [9] US-A-6,248,399
- [10] US-A-5,176,786
- [11] EP-A-0 352 931
- 15 [12] US-A-5,009,948
- [13] EP-A-0 351 176

REVENDICATIONS

1. Procédé d'incorporation d'un composé dans les pores d'un matériau poreux, caractérisé en ce
5 qu'il comprend la vaporisation ou la sublimation de ce composé dans une enceinte contenant ledit matériau.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température à laquelle le
10 composé est vaporisé ou sublimé est inférieure d'au moins 30°C et, de préférence, d'au moins 50°C à sa température de décomposition thermique.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la
15 revendication 2, caractérisé en ce que la température à laquelle le composé est vaporisé ou sublimé est au plus égale à 200°C.

4. Procédé selon l'une quelconque des
20 revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé est vaporisé ou sublimé sous vide, auquel cas il comprend :

a) la mise sous vide de l'enceinte contenant le composé et le matériau poreux jusqu'à
25 obtention du vide désiré, et optionnellement

b) le chauffage de l'enceinte à la température choisie pour vaporiser ou sublimer le composé.

30 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'enceinte contenant le composé et le matériau poreux est refroidie à une température

inférieure ou égale à -40°C juste avant sa mise sous vide.

5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pour vaporiser ou sublimer le composé à une température supérieure à la température ambiante, l'enceinte contenant le composé et le matériau poreux est chauffée par immersion dans un bain d'huile maintenu à la
10 température choisie pour vaporiser ou sublimer le composé.

15 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau poreux est isolé thermiquement de la paroi et du fond de l'enceinte.

20 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une ou plusieurs opérations de contrôle de l'incorporation du composé dans les pores du matériau poreux.

25 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le contrôle est réalisé par des mesures optiques.

30 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau poreux présent dans l'enceinte est sous la forme d'un bloc ou d'une ou plusieurs couches minces

recouvrant l'une et/ou l'autre des faces d'un substrat inerte.

5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau poreux est un matériau poreux inorganique ou hybride organique-inorganique.

10 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau est un matériau microporeux ou mésoporeux obtenu par le procédé sol-gel et, de préférence, un matériau mésoporeux aux tensioactifs structurants (MTS).

15 13. Dispositif (10, 40, 60) d'incorporation d'un composé dans les pores d'un matériau poreux, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 20 - une enceinte (11, 70) munie d'une ouverture,
- des moyens pour immobiliser au moins un échantillon de matériau poreux dans l'enceinte,
- des moyens pour isoler thermiquement cet échantillon de la paroi et du fond de l'enceinte,
- 25 - des moyens pour fermer hermétiquement l'enceinte, et
- des moyens pour raccorder l'enceinte à un système producteur de vide.

30 14. Dispositif selon la revendication 13, caractérisé en ce que les moyens pour immobiliser

l'échantillon de matériau poreux servent aussi de moyens pour l'isoler thermiquement de la paroi et du fond de l'enceinte.

5 15. Dispositif selon la revendication 14, caractérisé en ce que les moyens pour immobiliser l'échantillon de matériau poreux et l'isoler thermiquement de la paroi et du fond de l'enceinte comprennent un support (14) constitué d'un matériau
10 isolant, qui est solidaire du fond (13) de l'enceinte et qui est muni de moyens (15, 16) pour maintenir ledit échantillon.

15 16. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que les moyens pour fermer hermétiquement l'enceinte servent aussi de moyens pour la raccorder au système producteur de vide.

20 17. Dispositif selon la revendication 16, caractérisé en ce que les moyens pour fermer hermétiquement l'enceinte et la raccorder au système producteur de vide comprennent un obturateur (21) constitué par un premier tube (23) qui est muni, à
25 l'une de ses extrémités, de moyens (22) pour sa fixation hermétique sur l'enceinte et, à l'autre de ses extrémités, d'un robinet à vide (25), et qui porte latéralement un deuxième tube (26) terminé par des moyens (27) pour sa connexion au système producteur de
30 vide, la zone d'abouchement du deuxième tube sur le premier étant telle que la communication entre ces deux

tubes peut être fermée ou ouverte par rotation du robinet à vide.

18. Dispositif selon l'une quelconque des
5 revendications 13 à 17, caractérisé en ce que
l'enceinte (11) est constituée d'un matériau
transparent.

19. Dispositif selon la revendication 18,
10 caractérisé en ce que l'enceinte (11) est une cuve
optique à quatre faces.

20. Dispositif (40) selon l'une quelconque
des revendications 13 à 19, caractérisé en ce qu'il
15 comprend de plus des moyens (50) pour le raccorder
conjointement avec au moins un dispositif tel que
défini dans l'une quelconque des revendications 13 à
19, à un système producteur de vide.

21. Dispositif (60) selon la revendication
20 13, caractérisé en ce que l'enceinte contient une
pluralité de tubes (71) propres à contenir chacun au
moins un échantillon de matériau poreux, chaque tube
étant muni de moyens pour immobiliser l'échantillon
25 qu'il contient et de moyens pour l'isoler thermiquement
des autres tubes, du fond (72) de l'enceinte, et, le
cas échéant, de la paroi de cette enceinte.

22. Dispositif selon la revendication 21,
30 caractérisé en ce que les moyens pour immobiliser

l'échantillon de matériau poreux servent aussi à l'isoler thermiquement du fond (72) de l'enceinte.

23. Dispositif selon la revendication 22, caractérisé en ce que les moyens pour immobiliser l'échantillon de matériau poreux et l'isoler thermiquement du fond (72) de l'enceinte comprennent un support (14) constitué d'un matériau isolant, qui est solidaire du fond (72) de l'enceinte et qui est muni de moyens (15, 16) pour maintenir ledit échantillon.

24. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, caractérisé en ce que les moyens pour isoler thermiquement l'échantillon de matériau poreux des autres tubes (71) et, le cas échéant, de la paroi de l'enceinte sont constitués par la paroi (73) du tube (71) dans lequel il se trouve, cette paroi étant formée d'un matériau isolant.

25. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 19 à 24, caractérisé en ce que les moyens pour fermer hermétiquement l'enceinte servent également de moyens pour la raccorder au système producteur de vide.

26. Dispositif selon la revendication 25, caractérisé en ce que les moyens pour fermer hermétiquement l'enceinte et pour la raccorder au système producteur de vide comprennent un couvercle (80) apte à être fixé hermétiquement sur l'enceinte ainsi qu'un obturateur (21) constitué par un premier

tube (23) qui est muni, à l'une de ses extrémités, de moyens (22) pour sa fixation hermétique sur le couvercle et, à l'autre de ses extrémités, d'un robinet à vide (25), et qui porte latéralement un deuxième tube
5 (26) terminé par des moyens (27) pour sa connexion au système producteur de vide, la zone d'abouchement du deuxième tube sur le premier étant telle que la communication entre ces deux tubes peut être ouverte ou fermée par rotation du robinet à vide.

10

27. Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 ou d'un dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 26 pour incorporer un composé organique sous la forme de
15 monomères dans un matériau microporeux ou mésoporeux obtenu par le procédé sol-gel.

28. Utilisation selon la revendication 27, caractérisée en ce que le matériau mésoporeux obtenu
20 par le procédé sol-gel est un matériau aux tensioactifs structurants (MTS).

29. Utilisation selon la revendication 27 ou la revendication 28, caractérisée en ce que le
25 matériau se présente sous la forme d'un bloc ou d'une ou plusieurs couches minces recouvrant l'une et/ou l'autre des faces d'un substrat inerte.

30. Utilisation selon l'une quelconque des
30 revendications 27 à 29, caractérisée en ce que le

composé est un marqueur ou un ligand couplé à un marqueur.

31. Utilisation selon la revendication 30, caractérisée en ce que le composé est choisi parmi les fluorophores, les luminophores et les chromophores.

32. Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 ou d'un dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 26 pour la fabrication d'un capteur ou multicapteur chimique.

33. Utilisation selon la revendication 32, caractérisée en ce que le capteur ou multicapteur chimique est destiné à la détection ou le dosage de polluants atmosphériques.

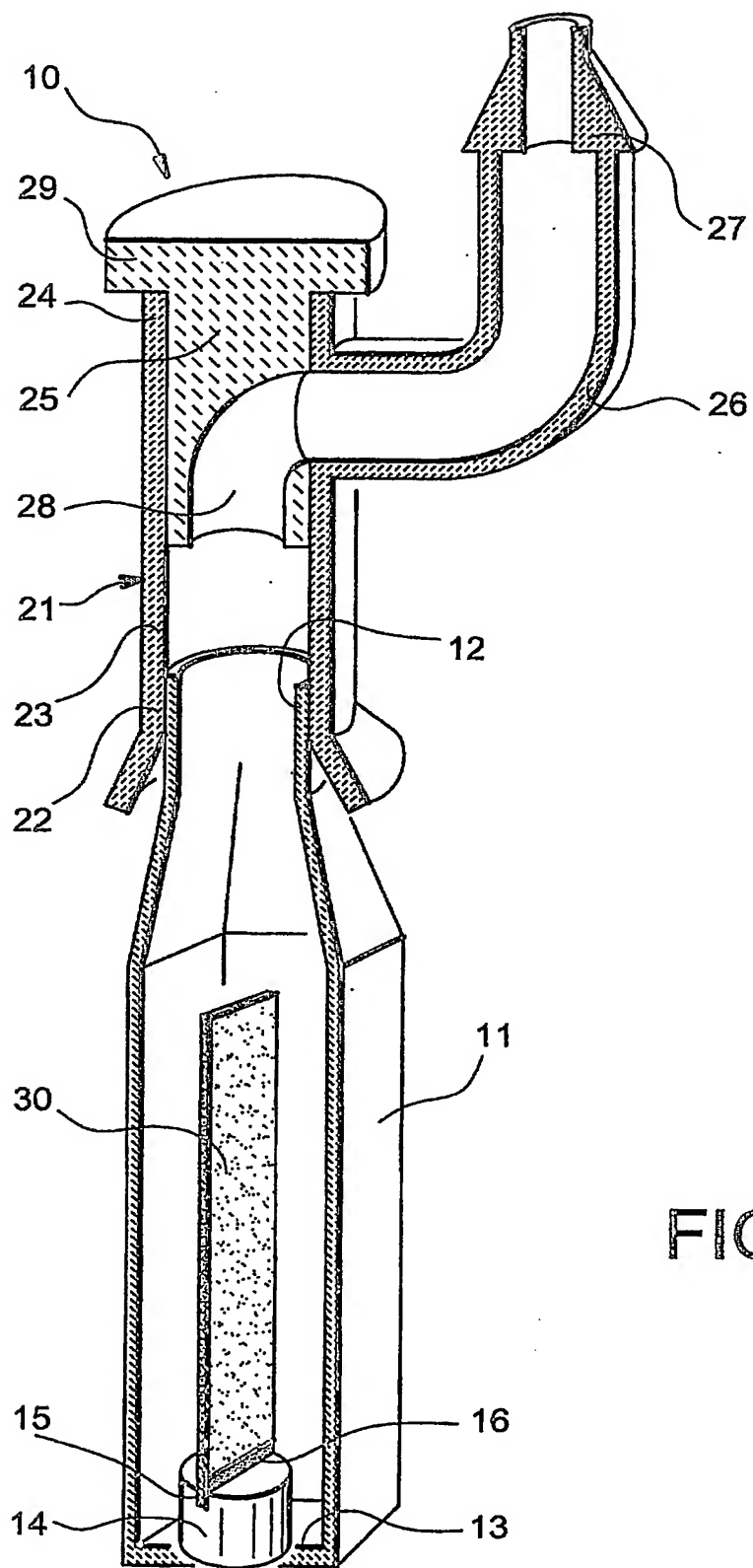


FIG. 1

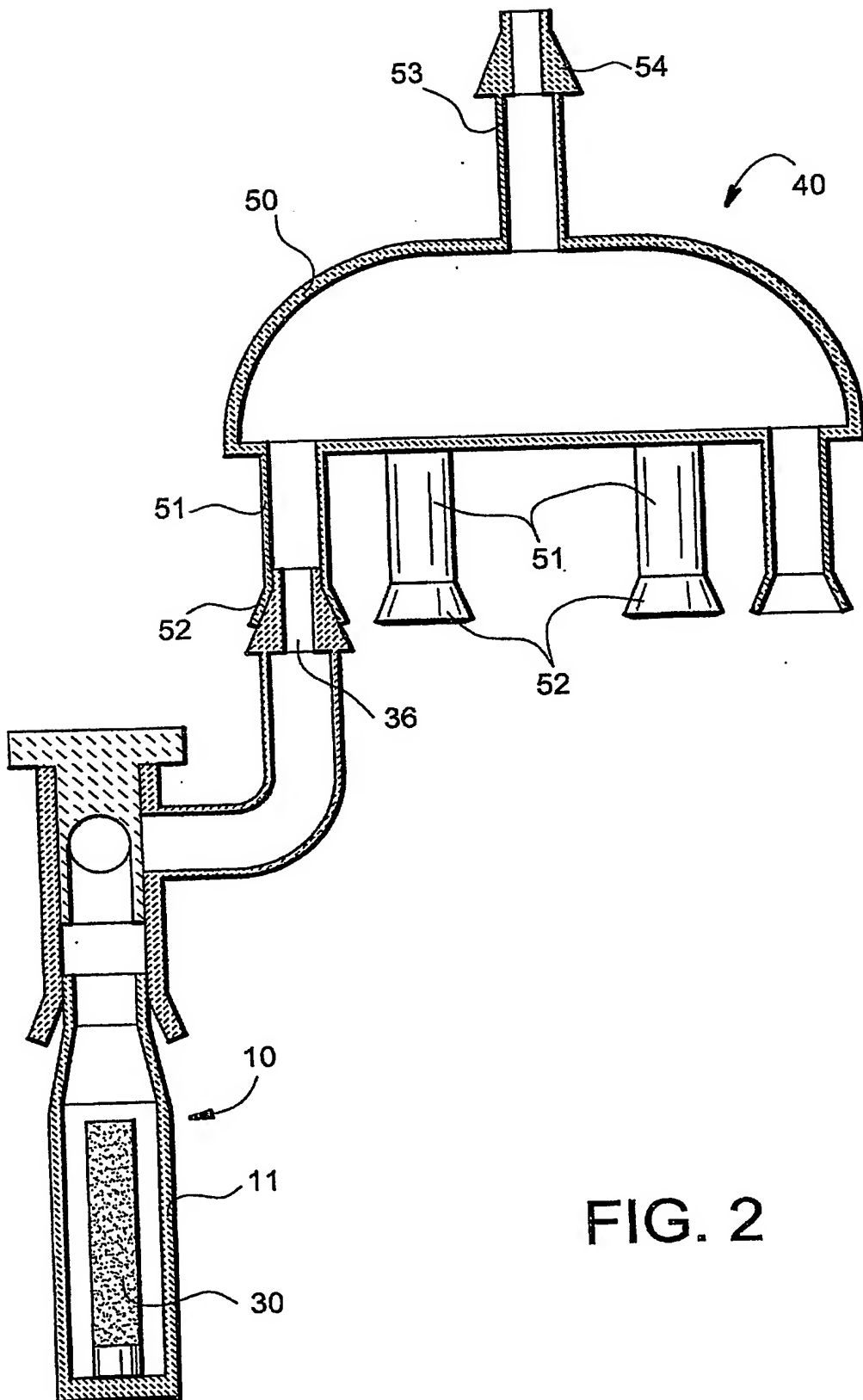


FIG. 2

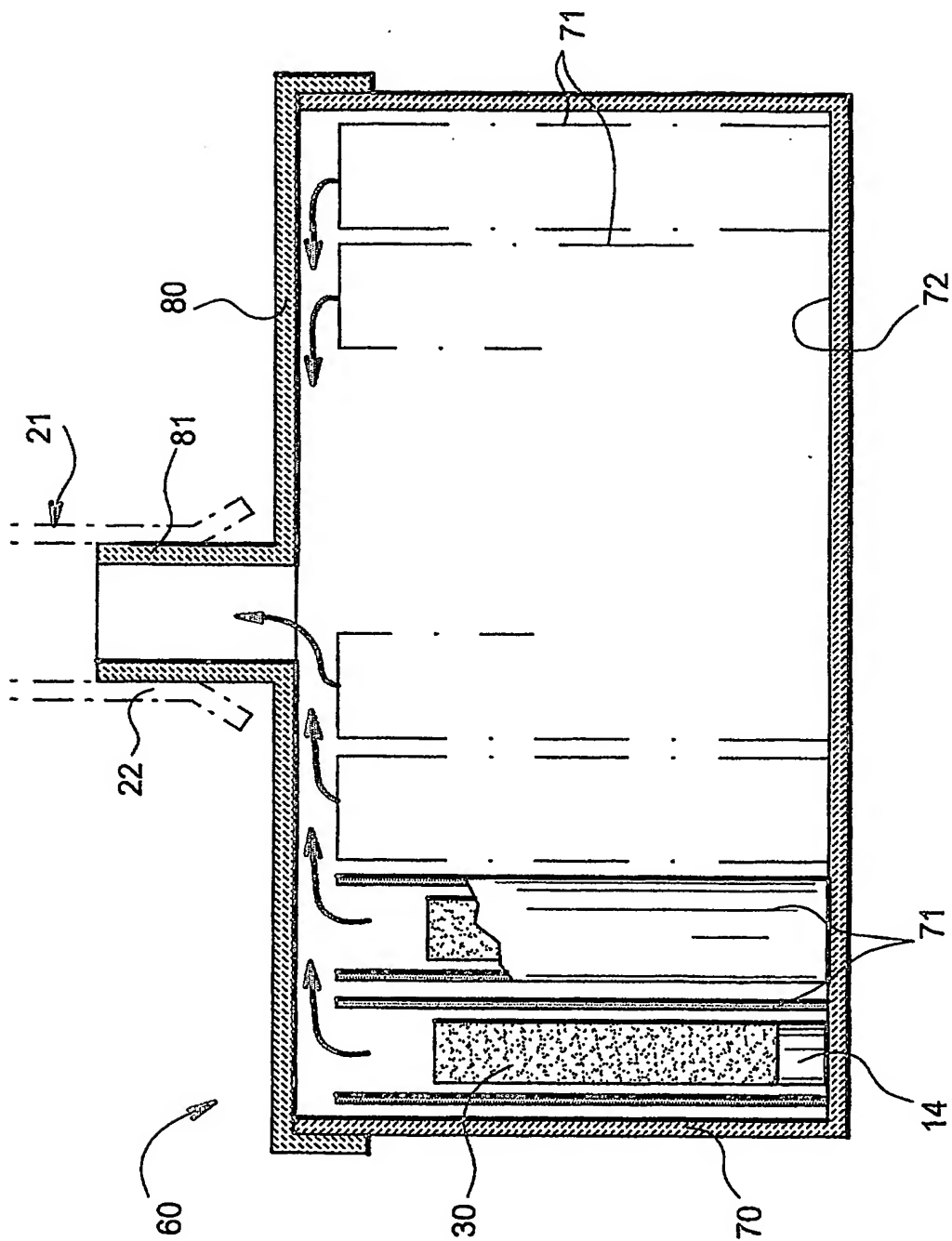


FIG. 3

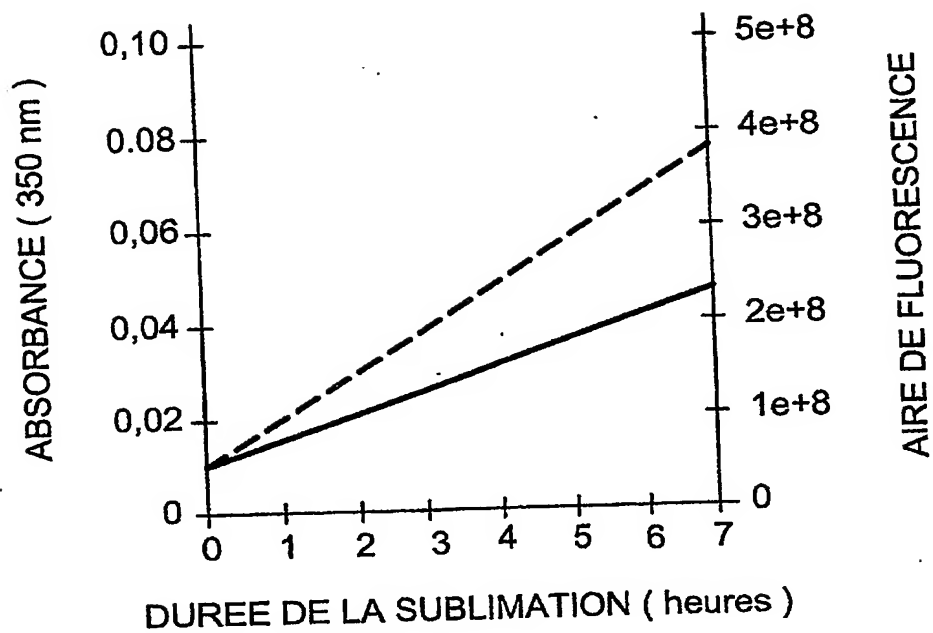


FIG. 4

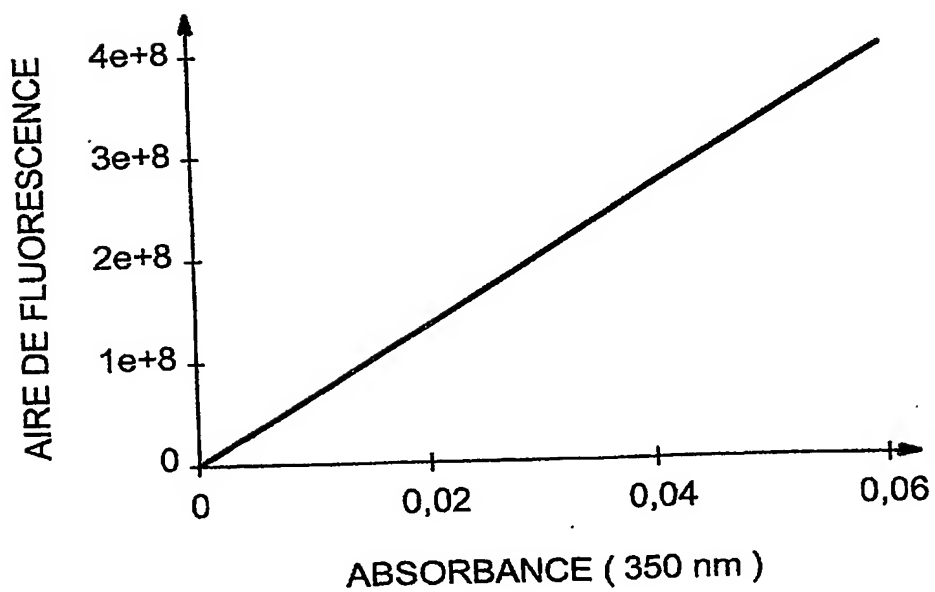


FIG. 5

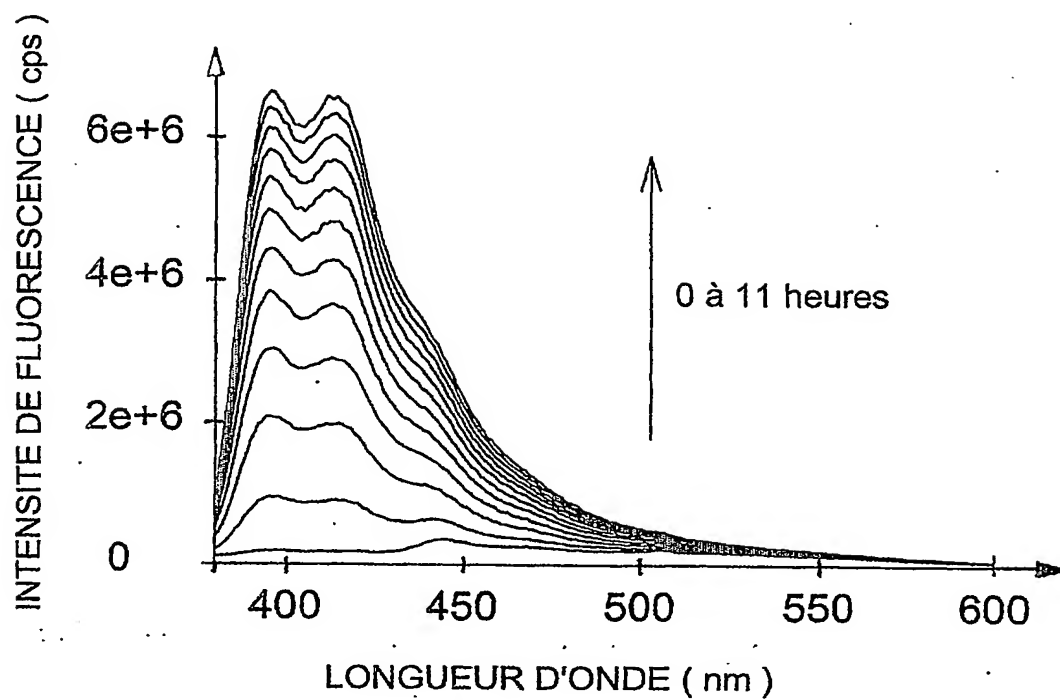


FIG. 6

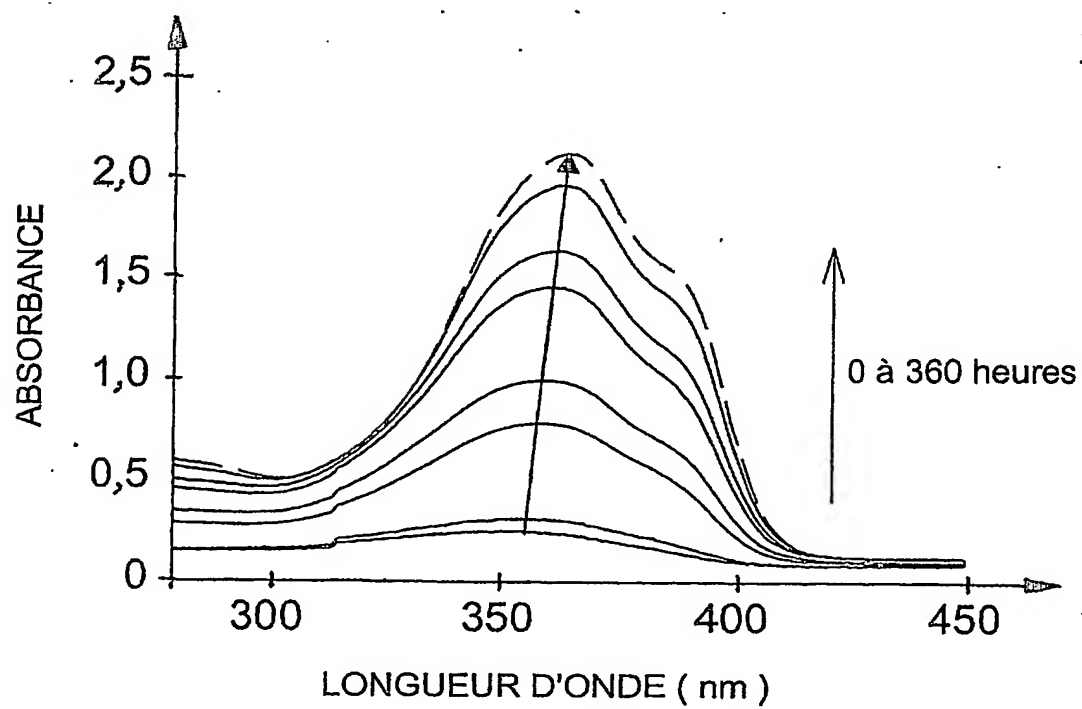


FIG. 7

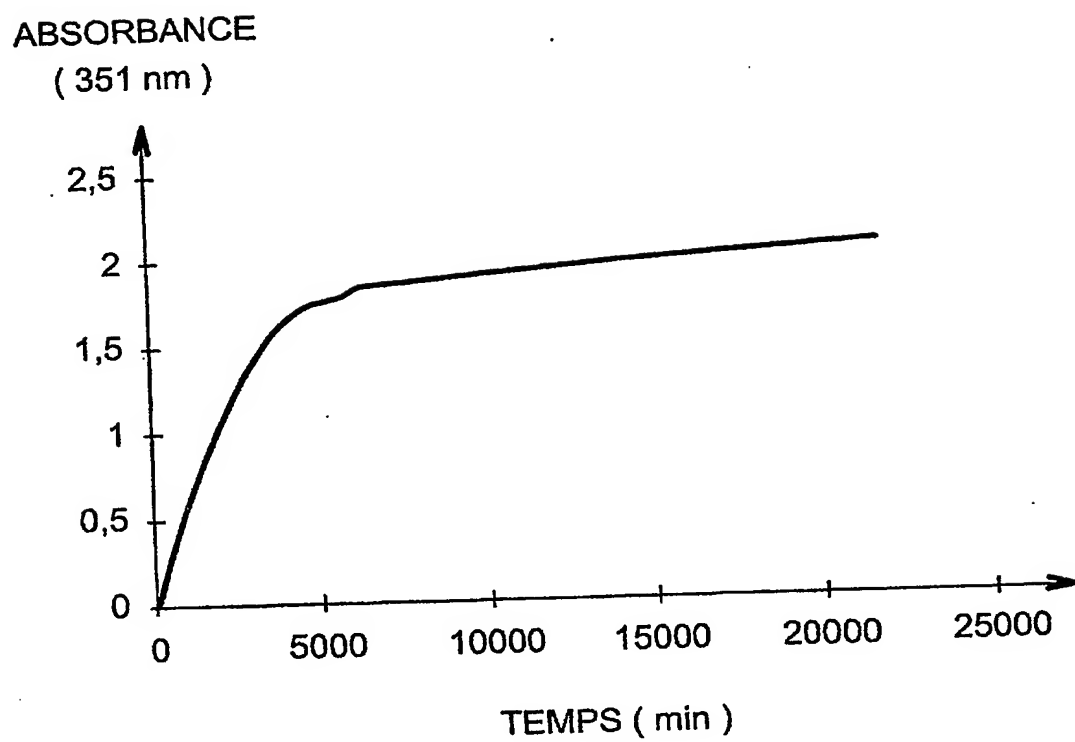


FIG. 8

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 250899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B14099.3/SL BD1409	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0207435	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE ET DISPOSITIF D'INCORPORATION D'UN COMPOSE DANS LES PORES D'UN MATÉRIAU POREUX ET LEURS UTILISATIONS.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31/33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15ème			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1.» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		TRAN-THI	
Prénoms		Thu-Hoa	
Adresse	Rue	11, Allée des Peupliers	
	Code postal et ville	77310	St FARGEAU-PONTHIERRY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		TRUONG	
Prénoms		Thanh-Toan	
Adresse	Rue	18 rue du Potager	
	Code postal et ville	93140	BONDY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) PARIS LE 11 JUIN 2002 M. DES TERMES 422-5/002		